



3 1176 00129 0882

NASA TECHNICAL MEMORANDUM

NASA TM-75362

THE HYDROGENATION OF METALS UPON
INTERACTION WITH WATER

L.A. Andreev, B.G. Gel'man, A.A. Zhukovitskii,
E.E. Polisina

NASA-TM-75362 19790007953

A translation of "Navodorozhivanie Metallov
pri Vzaimodeistvii s Vodoi," Izvestiya Vysshikh
Uchebnykh Zavedenii: Chernaya Metallurgiya, (1), 18-21 (1972)

LIBRARY COPY

JAN 18 1979

LANGLEY RESEARCH CENTER
LIBRARY, NASA
HAMPTON, VIRGINIA

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION
WASHINGTON, D.C. 20546 JANUARY 1979

1. Report No. NASA TM-75362	2. Government Accession No.	3. Recipient's Catalog No.	
4. Title and Subtitle HYDROGEN ABSORPTION OF METALS DURING THEIR INTERACTION WITH WATER		5. Report Date January, 1979	
		6. Performing Organization Code	
7. Author(s) Andreev, L.A.; Gelman, B.G., et al		8. Performing Organization Report No.	
		10. Work Unit No.	
9. Performing Organization Name and Address Leo Kanner Associates Redwood City, California 94063		11. Contract or Grant No.	
		13. Type of Report and Period Covered Translation	
12. Sponsoring Agency Name and Address National Aeronautics and Space Admin. Washington, D.C. 20546		14. Sponsoring Agency Code	
15. Supplementary Notes Hydrogen Absorption of Metals During Their Interaction with Water. Andreev, L.A.; Gelman, B.G., et al. Investiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy, Chernaya Metallurgiya vol. 1, 1972, pp. 18-21			
16. Abstract H evolution at 600° and $5 \times 10^7 - 10^6$ torr. from AV000 Al samples, which were pickled in 10% NaOH, is discussed. A H evolution kinetic equation is derived for samples of equal vol. and different surfaces (5 and 20 cm ²). The values of the H evolution coeff. K indicated an agreement with considered H diffusion mechanism through an oxide layer. The activation energy for the H evolution process, obtained from the K-temp. relation, was 13,000 2000cal/g-atom			
17. Key Words (Selected by Author(s))		18. Distribution Statement Unclassified-Unlimited	
19. Security Classif. (of this report) Unclassified	20. Security Classif. (of this page) Unclassified	21. No. of Pages	22. Price

THE HYDROGENATION OF METALS UPON
INTERACTION WITH WATER

L.A. Andreev, B.G. Gel'man, A.A. Zhukovitskii,
E.E. Polisina
(Moscow Institute of Steel and Alloys)

Gas Emission during Vacuum Extraction
from Etched Metals

A significantly greater precision and convenience of analysis of the hydrogen in metals is related to the elucidation of the nature of the so-called "surface hydrogen." A variety of surface treatments of aluminum, such as turning samples on a lathe [1], etching them, or even exposure to air at room temperature [2], produces the emission of large amounts of hydrogen during vacuum heating.

/18*

It is of interest to study the special feature of hydrogen emission during vacuum heating from samples whose surfaces have been etched with a 10% aqueous solution of NaOH at room temperature. Experiments were conducted in parallel, using two samples of equal volume of pure aluminum AB000 wire of different surface area. The samples with the smaller (5 cm^2) surface were prepared from wire 0.8 mm in diameter, while those of the larger (20 cm^2), from 0.2 mm diameter wire.

When the wire samples were vacuum heated directly upon delivery, they emitted large amounts ($0.5\text{-}0.7 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$) of hydrogen with poor consistency, so all samples were given preliminary heating in a vacuum for 3 hours at 600°C .

In order to conduct the analysis, the samples were placed in a vacuum system. The quartz tubes used for the extraction

* Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

were first heated to 700-800°C, then allowed to cool to 600°C; when the vacuum had reached 10^{-6} - 5×10^{-5} mm Hg, the samples were placed by turns into a tube. The water inevitably emitted during the annealing of the samples was caught by a system of liquid nitrogen traps. The instantaneous hydrogen emission was recorded by an automatic pen, and the total amount of hydrogen was determined by integrating the area under the curve [3].

The results of the analysis of three pairs of samples after 3 hours of preliminary heating in a vacuum and etching with a 10% NaOH solution are as follows:

Experiment number:	1	2	3
Total hydrogen content, $\text{cm}^3/100\text{g}$:	$\frac{0.166}{0.181}$	$\frac{0.139}{0.155}$	$\frac{0.125}{0.188}$
Gas emission coefficient, K, min^{-1} :	$\frac{0.35}{1.2}$	$\frac{0.35}{1.1}$	$\frac{0.33}{1.2}$

(Note: values in the numerators refer to the 5 cm^2 samples, the denominator to the 20 cm^2 samples.)

The hydrogen content after etching exceeded by some 6 times the solubility of hydrogen in aluminum at 1 atm pressure and 600°C. Note that there is only a small increase in the total hydrogen content with a four-fold increase in the sample surface area at constant volume.

There is no doubt that the source of the hydrogen is the oxidation reaction of aluminum with water (or OH^- groups) held on the oxide layer which was created by the etching of the metal in local sections, probably close to the grain boundaries. The density of the oxide layer is less in the 0.2 mm diameter samples than the 0.8 mm diameter samples, but the observed kinetics of hydrogen emission during vacuum heating of the

/19

samples (see Figure 1) do not immediately contradict the kinetics of the reaction

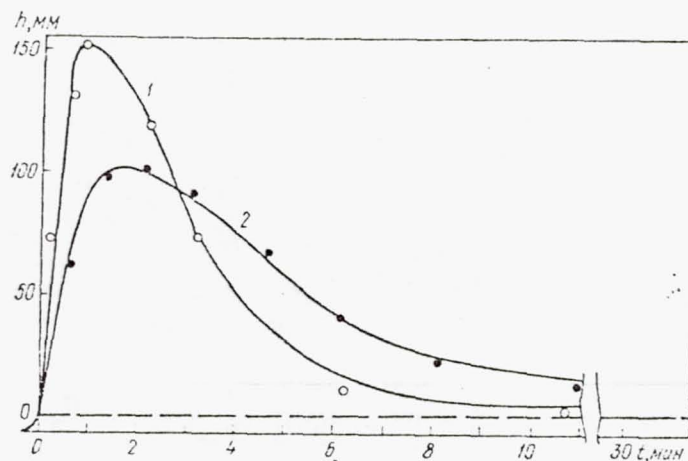


Figure 1: Curves of hydrogen emission, h , over time, t , in minutes, during 600°C heating of etched aluminum samples of surface area: 1) 20 cm^2 ; 2) 5 cm^2 . The points indicate calculated values.

The coefficient of hydrogen diffusion at room temperature in aluminum is very small [4], and the accumulation of significant amounts of hydrogen during etching is not possible. The formation of hydrogen occurs immediately during vacuum heating as a result of the oxidation of aluminum by water at the oxide-metal interface. The initial oxide layer is not very permeable, and large amounts of hydrogen can accumulate during the oxidation of the sample. This, in turn, creates conditions which change the condition of the layer, increasing its permeability over the entire sample surface area.

The slowest stage of the emission of hydrogen from heated samples is the passage of the hydrogen through the dense oxide

layer. Thus, the loss in hydrogen content of the sample during the time dt is

$$dq = -D \frac{q\sigma}{V\xi} dt, \quad (1)$$

where q is the amount of hydrogen in the volume of the sample, in atm-cm^3 ;

D is the diffusion coefficient for hydrogen in oxide, in cm^2/min ;

σ is the surface area of the sample, in cm^2 ;

V is the volume of the metallic interior of the sample, in cm^3 ;

ξ is the thickness of the oxide layer, in cm .

If we ignore the resistance of the extraction tube and the ion source box of the omegatron to gas conduction, then, according to [3], the change of pressure dP in the latter can be expressed as

$$dP = \frac{I}{V} dt - \frac{SP}{V} dt; \quad (2)$$

where I is the rate of gas emission from the metal, $\text{atm-cm}^3/\text{min}$;

/20

V is the pumped volume, in cm^3 ;

S is the pump speed, in cm^3/min .

After integrating equation (1), a simple transformation and use of the notation $K = D\sigma/V\xi$ produces

$$I = \frac{dq}{dt} = kq_0 e^{-Kt}, \quad (3)$$

where q_0 is the initial hydrogen content of the sample.

After taking into account the linear relation between the omegatron index h and the partial pressure of hydrogen, $P = mh$ (where m is the coefficient of proportionality), we solve

equation (2) by substituting equation (3) in it, obtaining

$$h = \frac{B}{m(A-K)}(e^{-Kt} - e^{-At}); \quad (4)$$

where

$$B = \frac{Kq_0}{V}; \quad A = \frac{S}{V}.$$

The ratio of coefficients of gas emission for models of different diameter in this case should be ≈ 4 .

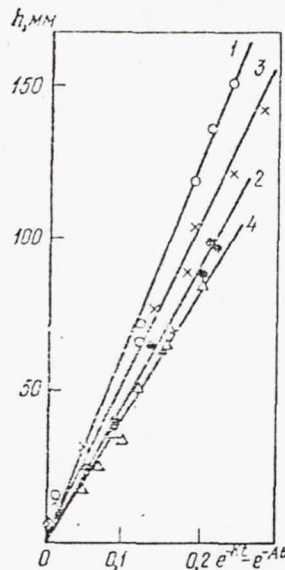


Figure 2: Curves of hydrogen emission, h , at 600°C , for models of surface area: 1), 3) 20 cm^2 ; 2), 4) 5 cm^2 .

The coefficients of K and A were selected in such a manner that the curves of gas emission corresponding to the time t do not deviate from the experimental values of h by more than 5 mm. See Figure 2. A preliminary value for A can be obtained by solving the transcendental equation relating the time, t_0 , and the height, h_0 , of the signal of maximum gas emission. At that point

After the completion of gas emission during heating, we observe a small elevation of the level of the null line (see Figure 1). This is obviously related to the heterogeneous process which occurs during heating of the samples in the presence of water vapor adsorbed on quartz walls, leading to the formation of molecular hydrogen. Therefore, the null line at large times of heating was extrapolated back to the beginning of gas emission and considered as the true null line.

/21

The results of processing the curves of gas emission from etched samples are presented in Figure 2. In all cases,

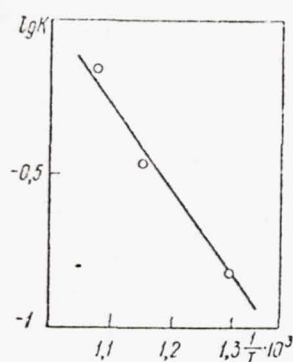


Figure 3: Temperature dependence of the coefficient, K , of gas emission.

coefficient A remains within the limits 0.60 to 0.65. Figures 1 and 2 show that equation (4) follows the kinetics of hydrogen emission sufficiently well. The values of K which have been obtained agree excellently with the mechanism considered for the diffusion of hydrogen across the oxide layer.

The activation energy, which is calculated from the temperature dependence of K (see Figure 3), is $13,000 \pm 2,000$ cal/g-atom,

satisfactorily close to the value obtained earlier [4].

REFERENCES

1. Danalkin, V.A., in: Metody Opredeleniya i Issledovaniya Sostoyaniya Gazov v Metallakh ("Methods of Determining and Studying the Conditions of Gases in Metals"), Nauka, 1968, p. 24.
2. Kostron, H., Z. Metallkunde, 43 (8), 268 (1952).
3. Andreev, L.A., and B.G. Gel'man, Izv. Vusov: Chernaya Metallurgiya, (5), 19 (1971).
4. Eichenauer, W., and A. Pebler, Z. Metallkunde, 48 (7), 373 (1957).

This copy is a single copy for research purposes only. Do not duplicate. The user is cautioned that the original source may be copyrighted.

НАВОДОРОЖИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ

L. A. Andr
Л. А. Андреев, Б. Г. Гельман, А. А. Жуховицкий, Е. Е. Полосина

Газовыделение при вакуумной экстракции металла после травления. Повышение точности и экспрессности анализа водорода в металле в значительной степени связано с выяснением природы так называемого «поверхностного водорода». Различные типы поверхностной обработки алюминия, например обточка образцов на токарном станке [1], травление и даже экспозиция на воздухе при комнатной температуре [2], приводят к выделению больших количеств водорода при вакуумном отжиге.

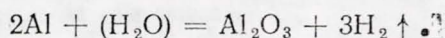
Представляло интерес изучить особенности выделения водорода при вакуумном отжиге образцов, поверхность которых обрабатывали травлением в 10%-ном водном растворе NaOH при комнатной температуре. Опыты проводили параллельно на двух образцах равного объема из алюминиевой проволоки АВ000 с различными площадями поверхности. Образец с меньшей площадью (5 см^2) изготавливали из проволоки диам. 0,8 мм, а с большей (20 см^2) — из проволоки диам. 0,2 мм. При вакуумной экстракции образцов в состоянии поставки наблюдалось выделение очень больших количеств водорода с плохой воспроизводимостью результатов ($0,5—0,7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$), поэтому предварительно образцы отжигали в вакууме при 600°C в течение 3 ч. Для проведения анализа образцы вводили в вакуумную систему. Кварцевую трубку, предназначенную для проведения экстракции, предварительно прогревали при $700—800^\circ \text{C}$; затем температуру понижали до 600°C и по достижении вакуума $10^{-6}—5 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$ образцы поочередно вводили в трубку. Воду, которая неизбежно выделяется при прокаливании образца, улавливали системой ловушек с жидким азотом. Кинетику выделения водорода регистрировали на ленте самописца; общее количество водорода определяли по площади под кривой [3]. Результаты анализа трех образцов после травления в 10%-ном растворе NaOH и предварительного 3-ч отжига в вакууме следующие:

Номер опыта	1	2	3
Общее содержание водорода, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	$\frac{0,166}{0,181}$	$\frac{0,139}{0,155}$	$\frac{0,125}{0,188}$
Коэффициент газовыделения $K, \text{мин}^{-1}$	$\frac{0,35}{1,2}$	$\frac{0,35}{1,1}$	$\frac{0,33}{1,2}$

Примечание. В числителе — для образцов с площадью поверхности 5 см^2 , в знаменателе — 20 см^2 .

Содержание водорода после травления примерно в 6 раз превосходит значение растворимости для температуры 600°C и давления водорода 1 атм. Отмечено лишь слабое повышение общего содержания водорода при четырехкратном увеличении площади поверхности образцов постоянного объема.

Не вызывает сомнений, что источником водорода является реакция окисления алюминия водой (или группами OH^-), удержанной в пленке окисла, возникающей на металле после травления на локальных участках, вероятно, вблизи границ зерен. Плотность последних для образцов диам. 0,2 мм будет меньше, чем для образцов диам. 0,8 мм. Однако кинетика выделения водорода, наблюдающаяся при вакуумном отжиге образцов (рис. 1), не отражает непосредственно кинетику реакции



Коэффициент диффузии водорода в алюминии при комнатной температуре весьма мал [4], и накопление заметных количеств водорода в процессе травления невозможно. Образование водорода происходит непосред-

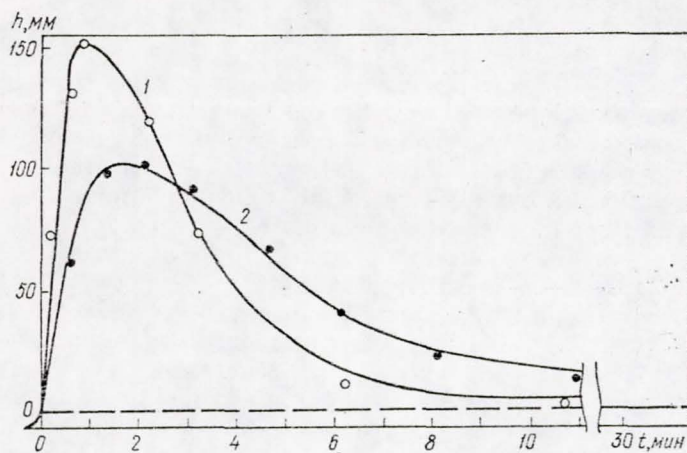


Рис. 1. Кривые выделения водорода после травления при 600°C из алюминиевых образцов с площадью поверхности, см^2 : 1—20; 2—5. Точки — вычисленные значения

ственно при вакуумном отжиге в результате окисления алюминия водой на границе раздела металл — окисел. Исходная окисная пленка плохо проницаема, и при окислении в образце могут накапливаться большие количества водорода. Это в свою очередь создает условия для изменения состояния пленки, приводящие к увеличению проницаемости по всей поверхности образца.

При выделении водорода из образца при отжиге наиболее медленной стадией процесса может оказаться проникновение водорода через плотный окисный слой. Тогда убыль содержания водорода в образце за время dt составит

$$dq = -D \frac{q\sigma}{V\xi} dt, \quad (1)$$

где q — количество водорода в объеме образца, $\text{см}^3 \cdot \text{атм}$;
 D — коэффициент диффузии водорода через пленку, $\text{см}^2/\text{мин}$;
 σ — величина площади поверхности образца, см^2 ;
 V — объем металлической сердцевины образца, см^3 ;
 ξ — толщина окисной пленки, см .

Если пренебречь сопротивлением газопровода между экстракционной трубкой и коробочкой ионного источника омегатрона, то, согласно [3], изменение давления dP в последней можно представить как

$$dP = \frac{I}{V} dt - \frac{SP}{V} dt; \quad (2)$$

здесь I — скорость газовыделения из металла, $\text{см}^3 \cdot \text{атм}/\text{мин}$;

V — откачиваемый объем, см^3 ;

S — откачивающее действие насосов, $\text{см}^3/\text{мин}$.

После интегрирования выражения (1), простых преобразований и введения обозначения $K = \frac{D\sigma}{V\xi}$ получим

$$I = \frac{dq}{dt} = kq_0 e^{-Kt}, \quad (3)$$

где q_0 — начальное содержание водорода в образце.

Решение уравнения (2) после подстановки в него выражения (3) с учетом линейности связи между показаниями омегатронного датчика h и давлением водорода в системе $P = mh$ (m — коэффициент пропорциональности) будет иметь вид:

$$h = \frac{B}{m(A-K)} (e^{-Kt} - e^{-At}); \quad (4)$$

здесь

$$B = \frac{Kq_0}{V}; \quad A = \frac{S}{V}.$$

Отношение коэффициентов газовыделения для образцов разных диаметров для данного случая должно составить ~ 4 .

Коэффициенты K и A в уравнении (4) определяли подбором таким образом, чтобы отклонение экспериментальных значений h , соответствующих определенным моментам времени t на кривых газовыделения (рис. 2),

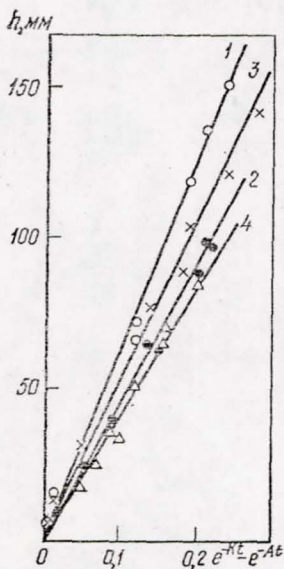


Рис. 2. Кривые выделения водорода при 600°C для образцов с площадью поверхности, см^2 : 1,3—20; 2,4—5

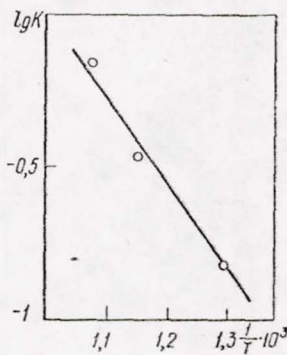


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента газовыделения K , мин^{-1}

не превышало 5 мм. Предварительную оценку A проводили решением трансцендентного уравнения, связывающего максимальный сигнал на кривой газовыделения h_0 со временем достижения максимума t_0 , т. е.

$$Ke^{-Kt_0} = Ae^{-At_0}.$$

При отжиге после завершения газовыделения наблюдалось небольшое повышение уровня нулевой линии (рис. 1), что, очевидно, связано с гетерогенным процессом, который протекает при отжиге на поверхности образца с участием воды, адсорбированной на стенках стекла, и приводит к образованию молекулярного водорода. Поэтому нулевую линию, соот-

ветствующую большим временам отжига, экстраполировали к началу газовой выделения и рассматривали как истинную.

Результаты обработки кривых газовой выделения для травленных образцов с различными площадями поверхности приведены на рис. 2. Коэффициент A во всех случаях находился в пределах 0,60—0,65. Из рис. 1, 2 следует, что соотношение (4) достаточно хорошо передает кинетику выделения водорода. Полученные значения K достаточно хорошо согласуются с рассмотренным механизмом диффузии водорода через слой окисла. Энергия активации процесса, вычисленная по температурной зависимости K (рис. 3), составила $13\,000 \pm 2000$ кал/г-атом, что достаточно близко к значению, полученному ранее [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилкин В. А. В сб. «Методы определения и исследования состояния газов в металлах». Изд-во «Наука», 1968, с. 24.
2. Kostrop H. Z. Metallkunde, Bd 43, 1952, № 8, S. 268.
3. Андреев Л. А., Гельман Б. Г. Изв. вузов. Черная металлургия, 1971, № 5, с. 19.
4. Eichenauer W., Pebler A. Z. Metallkunde, Bd 48, 1957, № 7, S. 373.

Московский институт стали и сплавов
Поступила 11 октября 1971 г.

J-24T